

16.11.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

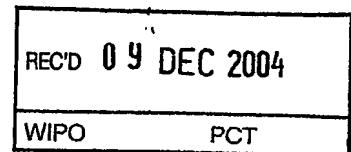
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月10日

出願番号  
Application Number: 特願2003-352531

[ST. 10/C]: [JP2003-352531]

出願人  
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社



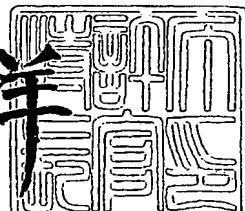
**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

八 月

洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3100576

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1031193  
【提出日】 平成15年10月10日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 63/78  
C08G 63/88

【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
【氏名】 藤本 克宏

【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
【氏名】 網中 宗明

【特許出願人】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代表者】 藤原 健嗣

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 228095  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

50モル%以上がエチレンテレフタレート繰返単位から構成される極限粘度[ $\eta$ ]が0.2~2.0dl/gのポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、溶融状態にて原料供給口より重合器に供給し、該プレポリマーの結晶融点以上、320℃以下の温度にて多孔板の孔から吐出させた後、支持体に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させる事を特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

**【請求項2】**

請求項1の方法で得られた重合体を、重合器より連続的に抜き出す事を特徴とする請求項1に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

**【請求項3】**

プレポリマーを、支持体に沿わせて落下させながら重合させる事を特徴とする請求項1または2に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

**【請求項4】**

発泡状態で支持体に沿わせて落下させながら重合させることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

**【請求項5】**

減圧下にて不活性ガスを重合器内に導入しつつ、支持体に沿わせて落下させながら重合させる事を特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

**【請求項6】**

減圧下にある重合器内に不活性ガスを直接導入することを特徴とする請求項5に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

**【請求項7】**

あらかじめ不活性ガスを吸収及び/又は含有させたポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、減圧下に吐出させることにより不活性ガスを放出させて重合器内に導入することを特徴とする請求項5に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

**【請求項8】**

重合に用いるポリエチレンテレフタレートプレポリマーの極限粘度[ $\eta$ ]が、0.4~2.0dl/g、且つ、カルボキシル末端基濃度が150meq/kg以下であることを特徴とする、請求項1~7のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

**【請求項9】**

請求項1~8いずれかの製法において、多孔板の孔から吐出させた後、支持体に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させる方法と、下記(a)及び/又は(d)の方法とを組み合わせることを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

(a)攪拌槽型重合器を用いて重合させる方法

(b)横型攪拌重合器を用いて重合させる方法

**【請求項10】**

請求項1~9のいずれかに記載の方法で製造したポリエチレンテレフタレート。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエチレンテレフタレートの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はポリエチレンテレフタレート溶融重合方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年ポリエチレンテレフタレート（以下「P E T」と略す）は、繊維や磁気テープにとどまらず、優れた耐熱性、耐候性、機械的物性、透明性などの特徴を活かして、飲料容器等の成形体、包装フィルムなどに広く用いられている。特に成形体は、軽量、耐衝撃性、透明性などの点で優れた特徴を持つため、炭酸飲料やジュース、お茶、ミネラルウォーターなどの各種飲料水の容器や、醤油、ソース、サラダオイルなどの液体調味料や液状食品、化粧品、液体洗剤などの容器として急速に増加しており、今後も更に市場が拡大すると予想される。このような容器には、優れた強度、耐衝撃性、透明性を有していることと共に、内容物の味に影響を与えないことが要求されている。このため、用いるP E Tとしては重合度が高く、着色しておらず、アセトアルデヒド等の不純物含有量が少ない高品質のものが要求される。また、工業的に安定して、生産性良く低コストで製造できることも強く望まれている。

【0003】

このような用途に用いられる高重合度P E Tは、テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチル（以下「DMT」と略す）のようなテレフタル酸の低級アルコールジエステルと、エチレングリコール（以下「E G」と略す）とを、無触媒あるいは金属カルボン酸塩等の触媒存在下でエステル交換反応または直接エステル化反応を加熱しながら行ってビス（3-ヒドロキシエチル）テレフタレート（以下「B H E T」と略す）を得た後、該B H E Tをゲルマニウムやアンチモンの酸化物、チタンアルコキサイド等のチタン化合物等の触媒存在下、溶融状態にて加熱して副生するE Gを系外に抜き出しながら重縮合反応させてポリマーを得た後、減圧下あるいは不活性ガス気流中、固体状態で加熱して副生するE Gを系外に抜き出しながら固相重合して得ることができる（例えば特許文献1参照）。

【0004】

しかしながら、固相重合では長時間に渡ってペレットを移動させながら高温で高度に結晶化させたり、1日近い長い時間かけて重合したりする必要があるため、特殊で複雑な装置が必要な上に、生産性も悪く、高コストとなってしまう。また、溶融し難い粉末状ポリマーが多量に発生し、異物となって成形を阻害したり、表面性、耐久性、透明性といった成形体の品位を落としたりする。

一方、固相重合を行わないで、溶融重合のみで高重合度のP E Tを得ようとする試みもある。P E Tの重縮合反応は平衡定数が非常に小さいため、副生するE Gを系外に除去することで初めて重合度が増加する。しかし、重合度が高くなると粘性も高くなるためE Gを系外に除去することがより困難になる。このために、重合度の高くなる最終重縮合反応層に反応液の表面積を大きく、且つ、十分に表面更新できるようにした横型の攪拌型装置を用いた技術がある（例えば特許文献2、3参照）。

【0005】

このような技術を用いることで、高重合度のP E Tを得ることは可能となるが、横型の攪拌槽型装置も含め、重合装置本体に回転駆動部分がある装置を用いる技術には以下のようないくつかの欠点がある。すなわち、高重合度のP E Tのように重合が高真空下で実施される場合は、駆動部分を完全にシールする事ができないため微量の酸素の漏れ込みを防止できず、ポリマーの着色が避けられない事である。酸素の漏れ込みを防ぐ為にシール液を使用する場合は、シール液の混入が避けられず、やはり品質の低下は避けられなかい。また、運転当初はシール性が高い場合でも、長時間運転を続ける間にシール性が低下するなど、メンテナンス上の問題も深刻である。更に、飲料容器で重要視されるアセトアルデヒド等の不純物含有量を十分低減することも困難である。この理由は、漏れ込み酸素のためにアセト

アルデヒド等の物質が生成し易く、且つ、横型の攪拌槽型とは言え、工業規模の装置では液深が深いためにアセトアルデヒド等の不純物がポリマー中に残存してしまうためだと考えられる。

#### 【0006】

ところで、本体に回転駆動部分を有しない重結合ポリマーの重合方法として、多孔板の孔から落下させながら重合させる方法がある。例えば、ポリエステルを真空中へ糸状に落下させて、所望の分子量のポリエステルを製造する技術がある（例えば、特許文献4参照）。

該技術では、落下させた糸を再び循環させるとポリエステルの品質を低下させるため、循環させずにワンパスで重合を完了させている。しかしながら、この様な方法では重合時間を十分長くすることが非常に困難であるために、希望する高い重合度のポリマーを得ることは非常に困難である。また、重合中の糸条が切断し易く、得られる重結合物の品質変動が激しくなったり、糸条から飛散する低分子量の結合物が口金面を汚染し、糸条が口金から真下に射出する事が困難となり、接触して切れたり集束して太い纖維状になって流下して反応を妨害したりしてしまう。

#### 【0007】

このような不都合を解決するために、P E Tの初期結合物であるビスー（ $\beta$ -ヒドロキシアルキル）テレフタレート及び／又はその低重合体である初期結合物の連続重結合法として、不活性ガスを流通させた雰囲気中にて該原料を口金より垂直に垂らした線状物に沿わせて流下させながら340℃の反応容器温度にて重合する方法も提案されている（例えば、特許文献5参照）。しかしながら、本発明者らの検討によると不活性ガス流通雰囲気では副生するE Gを反応物から十分な速度で除去することができないため、飲料容器に求められるような高い重合度のポリマーを得ることができない。更に340℃といった高温では熱分解が顕著に起こって黄色く着色したポリマーしかえることができない。

この他に、ポリエステルとポリアミドの製法として、反応容器内に垂直に配置した線状支持体に沿ってポリマーを流下させながら重合させる方法もある（例えば、特許文献6参照）。

#### 【0008】

また、ポリエステルの製法として、平均重合度8～12（極限粘度で0.1d1/g以下に相当する）のP E Tオリゴマーを285℃にて供給し、反応容器内に垂直に配置した円筒状の金網に沿わせて落下させ、該反応器内を減圧にしながら重合を行う技術がある（例えば、特許文献7参照）。

更に、更に、溶融粘度が0.5Pa·s（極限粘度で0.1d1/g以下に相当する）のP E Tプレポリマーに不活性ガスを吸収させ、該プレポリマーを減圧下でガイドに沿わせて落下させながら重合させる方法及び装置の提案もある（例えば、特許文献8参照）。

#### 【0009】

しかしながら、本発明者らの検討によると、上記の方法をそのまま用いても工業的に実現可能な大きさの設備にて目的の重合度のポリマーを得ることはできない。更に、多孔板等より吐出したポリマーが激しく発泡して、口金面や支持体の設置してある容器壁面を汚染してしまう。この汚染物は、長期間運転しているうちに分解変性・着色してしまい、ポリマーに混入して、得られるポリマーの品質が悪化したり、重合度が思うように上がらなくなったりしてしまう。

このように従来技術では、高品質の高重合度P E Tを工業的に安定して、生産性良く低成本で製造することはできない。

#### 【0010】

【特許文献1】特開昭58-45228号公報

【特許文献2】特開昭48-102894号公報

【特許文献3】特開平9-77857号公報

【特許文献4】米国特許第3110547号明細書

【特許文献5】特公平4-58806号公報

【特許文献6】特開昭53-17569号公報

【特許文献7】特公昭48-8355号公報

【特許文献8】国際公開第99/65970号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、飲料等の容器を製造するのに適した、高品質、高重合度P E Tを工業的に安定して、生産性良く低コストで製造する方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究した結果、驚くべきことに、特定の条件にて適切なプレポリマーを支持体に沿わせて落下させながら重合することにより、前記課題を達成できることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりのものである。

1. 50モル%以上がエチレンテレフタレート繰返単位から構成される極限粘度 [ $\eta$ ] が0.2～2 d1/gのポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、溶融状態にて原料供給口より重合器に供給し、該プレポリマーの結晶融点以上、320℃以下の温度にて多孔板の孔から吐出させた後、支持体に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させる事を特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【0013】

2. 上記1の方法で得られた重合体を、重合器より連続的に抜き出す事を特徴とする請求項1に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

3. プレポリマーを、支持体に沿わせて落下させながら重合させる事を特徴とする上記1または2に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

4. 発泡状態で支持体に沿わせて落下させながら重合させることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

5. 減圧下にて不活性ガスを重合器内に導入しつつ、支持体に沿わせて落下させながら重合させる事を特徴とする上記1～4のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【0014】

6. 減圧下にある重合器内に不活性ガスを直接導入することを特徴とする上記5に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

7. あらかじめ不活性ガスを吸收及び／又は含有させたポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、減圧下に吐出させることにより不活性ガスを放出させて重合器内に導入することを特徴とする上記5に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

8. 重合に用いるポリエチレンテレフタレートプレポリマーの極限粘度 [ $\eta$ ] が、0.4～2.0 d1/g、且つ、カルボキシル末端基濃度が150 meq/kg以下であることを特徴とする、上記1～7のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【0015】

9. 上記1～8いずれかの製法において、多孔板の孔から吐出させた後、支持体に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させる方法と、下記(a)及び／又は(d)の方法とを組み合わせることを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

(a) 搅拌槽型重合器を用いて重合させる方法

(b) 横型搅拌重合器を用いて重合させる方法

10. 上記1～9のいずれかに記載の方法で製造したポリエチレンテレフタレート。

【発明の効果】

【0016】

本発明の方法を用いると、重合度が高く、着色しておらず、アセトアルデヒド等の不純物含有量が少ない高品質のP E Tを工業的に安定して、生産性良く低コストで製造できる

ので、優れた強度、耐衝撃性、透明性を有していることと共に、内容物の味に影響を与えない高品質の飲料水容器等を低成本で製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明のP E Tとは、50モル%以上がエチレンテレフタレート繰返し単位から構成されるP E Tである。該P E Tには50モル%以下で1種類以上の他の共重合成分を含有することも含む。共重合成分としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサメチレンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、イソフタル酸、シユウ酸、コハク酸、アジピン酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等のエステル形成性モノマーやポリエチレンジオール、ポリプロピレンジオール、ポリテトラメチレンジオール及びこれらの共重合体などが挙げられる。また、本発明のP E Tとは、P E T以外に環状や線状のオリゴマーや、DMT、TPA、EGなどのモノマーや、各種添加剤を含有している場合も含む。

【0018】

本発明においては、極限粘度 [ $\eta$ ] が0.2~2 d1/gのP E Tプレポリマーを、溶融状態にて原料供給口より重合器に供給し、該プレポリマーの結晶融点以上、320℃以下の温度にて多孔板の孔から吐出させる必要がある。

ここでP E Tプレポリマーとは、重合して得られるP E Tより分子量の低い重縮合物を示す。

【0019】

本発明においては、多孔板の孔から吐出させたプレポリマーが激しく発泡して飛散することを抑制する事が肝要であり、前記した極限粘度のプレポリマーを、前記した温度で吐出させることで、はじめて激しい発泡によるプレポリマーの飛散を抑えて、且つ、効率良く副生するE Gを系外に除去することが可能となる。多孔板の孔から吐出させるポリマーが激しく発泡して飛散すると、吐出する多孔板の口金面や壁面に飛散物が付着して汚してしまう。付着したポリマーは長期間滞留しているうちに熱分解して、着色した低分子量物や変成物となる。このようなものが得られるポリマー中に混入すると、ポリマーの品位が低下したり、所定の重合度まで上がらなかったりしてしまう。激しい発泡によるポリマーの飛散を抑制するためには、プレポリマーの極限粘度 [ $\eta$ ] を0.2 d1/g以上にする必要がある。なお、極限粘度 [ $\eta$ ] が0.2 d1/gのプレポリマーは、数平均重合度25であり、280℃での溶融粘度が約60 poiseと粘調なものである。また、得られるポリマーの分子量分布を狭くしたり、ムラを少なくしたりするためにもプレポリマーの粘度は高い方が望ましい。一方、プレポリマーの極限粘度が高すぎると、粘性が高いために効率よく副生するE Gを系外に除去することが困難となる。また、副生するE Gが極度に少なくなるため、本発明の重合法において重要な、適度な発泡をさせながら落下させることができなくなる。これらの結果、重合度を高めることが困難となる。このようなことを防ぐためには、極限粘度 [ $\eta$ ] が2 d1/g以下である必要がある。プレポリマーの極限粘度 [ $\eta$ ] は0.25~1.8 d1/gが好ましく、0.3~1.5 d1/gがより好ましく、0.4~1.2 d1/gが特に好ましい。

【0020】

また、粘性が低くなりすぎて激しく発泡したり、熱分解による着色が進み、高品質のP E Tが得られなくなったりすることを防ぐためには、プレポリマーの吐出温度を320℃以下とする必要がある。一方、多孔板で固化せずに均一に吐出でき、支持体に沿って落下させる途中で部分的に固化しないで均一に落下させるためには、吐出温度を該プレポリマーの結晶融点以上とする必要がある。

なお、ここでプレポリマーの結晶融点とは、Perkin Elmer社製Pyris 1 DSC（入力補償型示差熱量計）を用いて、下記の条件にて測定した時の、結晶の

融解に由来する吸熱ピークのピーク温度である。ピーク温度は、付属の解析ソフトを用いて決定した。

測定温度 : 0 ~ 300℃  
昇温速度 : 10℃/分

吐出温度は結晶融点より5℃高い温度以上、310℃以下が好ましく、結晶融点より10℃高い温度以上、300℃以下がより好ましく、結晶融点より15℃高い温度以上、295℃以下が更に好ましい。特にアセトアルデヒド等の不純物含有量を少なくするためには、できるだけ低温で重合することが望ましい。

#### 【0021】

次に、プレポリマーを吐出させる多孔板とは、複数の貫通孔がある板状体である。多孔板の厚みは特に限定されるものではないが、通常0.1 ~ 300mm、好ましくは1 ~ 200mm、さらに好ましくは5 ~ 150mmの範囲である。多孔板は、溶融プレポリマー供給室の圧力に耐えると共に、重合室の支持体が多孔板に固定されている場合には、支持体及び落下する溶融プレポリマーの重量を支えるための強度が必要であり、リブ等によつて補強されていることも好ましい。多孔板の孔は、通常、円状、長円状、三角形状、スリット状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。孔の断面積は、通常、0.01 ~ 100cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.05 ~ 10cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは0.1 ~ 5cm<sup>2</sup>の範囲である。また、孔に接続するノズル等を備えることも含む。孔と孔との間隔は、孔の中心と中心の距離で通常、1 ~ 500mmであり、好ましくは25 ~ 100mmである。多孔板の孔は、多孔板を貫通させた孔であつても、多孔板に管を取り付けた場合でもよい。また、テーパー状になつていてもよい。溶融プレポリマーが多孔板を通過する際の圧力損失が、0.1 ~ 50kg/cm<sup>2</sup>である様に孔の大きさや形状を決めることが好ましい。多孔板の材質は、通常、ステンレススチール製、カーボンスチール製、ハスティロイ製、ニッケル製、チタン製、クロム製、及びその他の合金製等の金属材質が好ましい。

#### 【0022】

また、多孔板より上流側のプレポリマーフル路にフィルターを設けることが好ましい。フィルターにより、多孔板の孔を閉塞する異物を除去可能となる。フィルターの種類は、多孔板の孔径以上の異物を除去でき、且つ、プレポリマーの通過によって破損しないよう適宜選定する。

このような多孔板を通じてプレポリマー吐出させる方法としては、液ヘッドまたは自重で落下させる方法、またはポンプなどを用いて加圧して押し出す方法等が挙げられるが、落下するプレポリマー量の変動を抑えるためにギアポンプなどの計量能のあるポンプを用いて押し出すことが好ましい。

#### 【0023】

多孔板の孔の数に特に制限はなく、反応温度や圧力などの条件、触媒の量、重合させる分子量の範囲等によつても異なるが、通常ポリマーを例えれば100kg/hr製造する際、5 ~ 10<sup>5</sup>個の孔が必要である。

多孔板の孔から吐出させたプレポリマーは、支持体に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させる必要がある。この際、生成した泡が瞬時にはじけない程度に発泡する部分があることが好ましく、特に支持体に沿わせて落下させた下部が発泡していることが望ましい。支持体としては、ワイヤー状、ワイヤー状の材料を組み合わせたチェーン状や格子状（金網状）、ワイヤー状の材料をいわゆるジャングルジムのように連結した立体格子状、平坦あるいは曲率を有した薄板状、多孔板状、及び規則充填体あるいは不規則充填体を積み重ねた充填塔状などが挙げられる。

#### 【0024】

EGを効率的に抜き出すためには、落下させるポリマーの表面積を大きくすることが好ましいので、支持体形状としてはワイヤー状、チェーン状、格子状、立体格子状が好ましい。また、EGを更に効率的に抜き出して重合速度を高めるためには、表面積を大きくすると共に、プレポリマーの落下方向に対して凹凸のある支持体に沿わせて落下させること

によって攪拌と表面更新を積極的に起こさせることができが特に好ましく、このため、支持体構造としてはチェーン状、立体格子状や、ポリマーの落下方向に対し凹凸のあるワイヤー状のものなどの、ポリマーの落下を邪魔する構造体のある支持体が特に好ましい。もちろん、これらの支持体を組み合わせて用いることも好ましい一つの方法である。

#### 【0025】

なお、ここでワイヤー状とは、断面の外周の平均長さに対する該断面と垂直方向の長さの比率が非常に大きい材料を表すものである。断面の面積に特に制限はないが、通常  $10^{-3} \sim 10^2 \text{ cm}^2$  の範囲であり、好ましくは  $10^{-2} \sim 10^1 \text{ cm}^2$  の範囲であり、特に好ましくは  $10^{-1} \sim 1 \text{ cm}^2$  の範囲である。断面の形状に特に制限はなく、通常、円状、長円状、三角形状、四角形状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。断面の形状は長さ方向に同一であるもの、異なっているもののいずれも含む。また、ワイヤーは中空状のものも含む。ワイヤーは、針金状等の単一なものも、捩り合わせる等の方法によって複数組み合わせたものも含む。ワイヤーの表面は平滑なもの、凹凸があるもの、部分的に突起等を有するものなどが挙げられる。ワイヤーの材質に特に制限はないが、通常、ステンレススチール、カーボンスチール、ハステロイ、チタン等の中から選ばれる。また、ワイヤーは、メッキ、ライニング、不働態処理、酸洗浄等必要に応じて種々の表面処理がなされている場合も含む。

#### 【0026】

格子状（金網状）とは前記したワイヤー状の材料を格子状に組み合わせた材料を表すものである。組み合わせるワイヤーは直線状の場合も曲率している場合も含み、組み合わせる角度は任意に選ぶことができる。格子状（金網状）の材料を面に対して垂直方向より投影した際の、材料と空間との面積比は特に制限はないが、通常  $1:0.5 \sim 1:1000$  の範囲であり、好ましくは  $1:1 \sim 1:500$  の範囲であり、特に好ましくは  $1:5 \sim 1:100$  の範囲である。面積比は水平方向には等しいことが好ましく、鉛直方向には等しいか、あるいは下部ほど空間の比率が大きくなることが好ましい。

チェーン状とは前記したワイヤー状材料よりできた輪を連結させた材料を表すものである。輪の形状は円形、橢円形、長方形、正方形等が挙げられる。連結のさせ方は一次元、二次元、三次元いずれも含む。

#### 【0027】

立体格子状とは、ワイヤー状の材料をいわゆるジャングルジムのように立体的な格子状に三次元に組み合わせた材料を表すものである。組み合わせるワイヤーは直線状であっても、曲率している場合も含み、組み合わせる角度は任意に選ぶことができる。

ポリマーの落下方向に凹凸が付いたワイヤー状とは、ワイヤーに丸断面や多角形断面の棒状物を直角に取り付けたものや、ワイヤーに円盤状物あるいは円筒状物を取り付けたものなどである。凹凸の段差は  $5 \text{ mm}$  以上のものが好ましい。具体的な例としては、直径がワイヤー径より  $5 \text{ mm}$  以上大きく  $100 \text{ mm}$  以下で、厚みが  $1 \sim 50 \text{ mm}$  の円盤がの中心をワイヤーが貫通し、該円盤の間隔が  $1 \sim 500 \text{ mm}$  である円盤付きワイヤー等が挙げられる。

#### 【0028】

チェーン状、立体格子状及びポリマーの落下方向に対して垂直な方向に凹凸があるワイヤー状の支持体において、組み合わせる支持体の体積と空間との体積比は特に制限はないが、通常  $1:0.5 \sim 1:10^7$  の範囲であり、好ましくは  $1:10 \sim 1:10^6$  の範囲であり、特に好ましくは  $1:10^2 \sim 1:10^5$  の範囲である。体積比は水平方向には等しいことが好ましく、鉛直方向には等しいか、あるいは下部ほど空間の比率が大きくなることが好ましい。

支持体は形状によって単数設ける場合と複数設ける場合とを適宜選択することができる。ワイヤー状や線状に連なったチェーン状の場合は通常  $1 \sim 100000$  個であり、好ましくは  $3 \sim 50000$  個である。格子状、2次元に連なったチェーン状、薄板状、多孔板状の場合は通常  $1 \sim 1000$  個であり、好ましくは  $2 \sim 100$  個である。3次元に連なったチェーン状、立体格子状、充填塔状の場合は単数とするか、分割して複数とするかは、

装置の大きさや、設置スペース等を考慮して適宜選択できる。

支持体が複数の場合、適宜スペーサー等を用いて指示体同士が接触しないようにする事も好ましい。

### 【0029】

本発明において、通常、一つの支持体に対して多孔板の孔1個以上からプレポリマーが供給されるが、孔の数は支持体の形状に応じて適宜選択することもできる。また、一個の孔を通過したプレポリマーを複数の支持体に沿って落下させることも可能であるが、均一な落下状態としてムラを少ないポリマーを得るためにには沿わせて落下させる支持体の数は少なくすることが好ましく、ポリマーが落下する方向の支持体1本に孔1個からプレポリマーを供給することが最も好ましい。支持体の位置はプレポリマーが支持体に沿って落下できる位置であれば特に制限はなく、支持体の多孔板への取り付け方は、多孔板の孔を貫通して設置される場合と貫通せず多孔板の孔の下部に設置される場合を適宜選択できる。

### 【0030】

孔を通過したプレポリマーを支持体に沿わせて落下させる高さは、好ましくは0.5～50mであり、さらに好ましくは1～20mであり、より好ましくは2～10mである。

孔を通過させるプレポリマーの流量は、好ましくは孔1個当たり、 $10^{-2} \sim 10^2$ リットル/h r、特に好ましくは、0.1～50リットル/h rの範囲である。この範囲とすることにより重合速度が著しく小さくなったり、生産性が著しく低くなったりすることを抑えられる。

支持体に沿わせて落下させるのに要する時間の平均は10秒～100時間の範囲が好ましく、1分～10時間の範囲がより好ましく、5分～5時間の範囲が更に好ましく、20分～3時間が特に好ましい。

### 【0031】

本発明において、支持体に沿わせて落下させながらの重合は減圧下にて行う必要がある。これは、反応の進行にともなって生成するEGを効率的に反応系外へ除去して重合を進行させるためである。減圧とは圧力が大気圧より低い事を示し、通常は50000Pa以下が好ましく、10000Pa以下がより好ましく、1000Pa以下が更に好ましく、100Pa以下が特に好ましい。下限は特に制限させるものではないが、系内を減圧とするための設備の大きさなどより考え0.1Pa以上とすることが望ましい。

また、減圧下で、反応に悪影響を及ぼさない不活性ガスを少量導入して、生成していくEGをこれらのガスに随伴させて除去するのも好ましい方法の一つである。

### 【0032】

不活性ガスの重合器内への導入は、従来、重締合反応で生成する副生物の分圧を下げ、平衡をずらすことによって有利に進めるためであると理解されている。しかし、本発明において導入する不活性ガスの量は極めて少なくて良く、分圧低下効果によって重合速度を高める効果はほとんど期待できず、不活性ガスの役割は従来の理解では説明できない。本発明者らの検討によると、驚くべきことに、不活性ガスを重合器内に導入することにより、該支持体上での溶融プレポリマーの発泡現象が激しくなり、該溶融プレポリマーの表面積が飛躍的に増加するとともに、表面更新状態が極めて良くなることが観察されている。原理は定かではないが、この溶融ポリマーの内部及び表面状態の変化が重合速度を飛躍的に高める原因になっているものと推定される。

### 【0033】

導入する不活性ガスとしてはポリマーに着色や变成、分解等の悪影響を及ぼさないガスが良く、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなどが好ましい。もちろん、不活性ガスにはこれらの混合ガスも含む。不活性ガスとしては窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素がより好ましく、中でも入手の容易さより窒素が特に好ましい。

本発明で導入する不活性ガスの量は、極めて少量でよく、重合反応器より抜き出すポリマー1g当たり0.05～100mgとすることが好ましい。不活性ガスの量は抜き出すポリマー1g当たり0.05mg以上とすることでポリマーの発泡が十分となって重合度を高める効果が高くなる。一方100mg以下とすることで減圧度が高くすることが容易

になる。不活性ガスの量は抜き出すポリマー1g当たり0.1~50mgとすることがより好ましく、0.2~10mgとすることが特に好ましい。

#### 【0034】

不活性ガスを導入する方法としては、重合器内に直接導入する方法、あらかじめ不活性ガスをプレポリマーに吸収及び／又は含有させ、該吸収及び／又は含有させたガスを減圧下にてプレポリマーより放出させて重合器内に導入する方法、及び、これらを併用する方法が挙げられる。

なおここで吸収とはポリマー中に不活性ガスが溶解し、気泡として存在しない場合を指し、含有とは気泡として存在していることを指す。気泡として存在する場合は、気泡の大きさが細かいほど好ましく、平均気泡径が5mm以下とすることが好ましく、2mm以下とすることがより好ましい。

#### 【0035】

重合器内に不活性ガスを直接導入する場合は、分散板より遠く、ポリマーの抜き出し口の近くとすることが望ましい。また、減圧排気ラインより離れていることも望ましい。

一方あらかじめプレポリマーに不活性ガスを吸収及び／又は含有させる方法としては、例えば、化学装置設計・操作シリーズNo.2、改訂ガス吸収49~54頁（昭和56年3月15日、化学工業社発行）に記載の充填塔型吸収装置、棚段型吸収装置、スプレー塔式吸収装置等の公知の吸収装置を用いる方法やプレポリマーを移送する配管内に不活性ガスを圧入する方法などが挙げられる。最も好ましいのは、不活性ガス雰囲気下でプレポリマーを支持体に沿わせて落下させながら不活性ガスを吸収させる装置を用いる方法である。この方法では、不活性ガスを吸収させる装置の内部に重合器内部より高い圧力の不活性ガスを導入する。この時の圧力は0.01~1MPaが好ましく、0.05~0.5MPaがより好ましく、0.1~0.2Paが更に好ましい。

いずれの場合においても、支持体に沿わせて落下させる際に発泡する部分があることが好ましく、特に支持体に沿わせて落下させた下部が発泡していることが望ましい。ここで発泡しているとは、泡がはじけてすぐに無くなる状態と泡が維持された状態の両方を指す。

#### 【0036】

支持体に沿わせて落下させる際の雰囲気温度は、該プレポリマーの結晶融点以上、320℃以下とすることが好ましい。結晶融点以上とすることで落下する途中でポリマーの粘性が著しく高くなったり固化したりせずに、安定して落下させることが容易となる。一方320℃以下とすることで、熱分解による着色を抑え、高品質のPETを得ることが容易となる。落下させる際の温度は上記した温度範囲内、且つ、多孔板から吐出する温度との差が20℃以内であることが好ましく、差が10℃以内であることがより好ましく、差が5℃以内であることが特に好ましく、吐出温度と同じ温度にすることが最も好ましい。このような温度は、支持体を覆っている重合器壁面に配したヒーター又はジャケットの温度を適正に制御したり、支持体内部にヒーター又は熱媒を入れ、これらの温度を適正に制御したりすることで達成できる。

#### 【0037】

本発明に用いるプレポリマーは、重合速度を高めるために重縮合触媒を含むことが望ましい。重縮合触媒の好ましい例としては酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、三酸化二アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、二酸化チタンや二酸化チタンと二酸化珪素の複塩等が挙げられる。反応速度が速く、色調を良好にできる点で酸化ゲルマニウム、三酸化二アンチモンが特に好ましい。これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。重縮合触媒量は用いるプレポリマーの重量に対して0.001~1重量%となるように添加することが好ましく、0.005~0.5重量%添加することがより好ましく、0.01~0.2重量%添加することが特に好ましい。

#### 【0038】

本発明にて、非常に高い重合度のポリマーを製造する場合は、プレポリマーの極限粘度  $[\eta]$  を  $0.4 \text{ d } 1/g$  以上と高くするとともに、カルボキシル末端基濃度を  $150 \text{ meq}/kg$  と低くすることが好ましい。このような高い極限粘度とすることで、プレポリマーの落下速度、発泡状態を好ましい状態とことができ、重合速度を飛躍的に高めることできる。プレポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は  $0.45 \text{ d } 1/g$  以上がより好ましく、 $0.50 \text{ d } 1/g$  以上が特に好ましい。

一方、カルボキシル末端基濃度は  $150 \text{ meq}/kg$  以下とすることが好ましい。カルボキシル末端基濃度を  $150 \text{ meq}/kg$  以下にすることで重合速度を早めることにより高い重合度を達成できるとともに、着色も抑えることができる。カルボキシル末端基濃度は  $100 \text{ meq}/kg$  以下がより好ましく、 $80 \text{ meq}/kg$  以下が更に好ましい。

### 【0039】

このような非常に高い重合度のポリマー製造に適した極限粘度が高いプレポリマーは粘性が高いために EG を系外に抜き出すことが困難になって、通常の縦型攪拌層型重合器で工業的に製造することがむつかしい。また、カルボキシル末端基濃度を低く抑えるためには、重合速度を高め、熱分解を抑える必要がある。このため、大きい表面積、高い表面更新効率を有する 1 軸又は 2 軸の攪拌翼を有した横型攪拌重合器を用いてプレポリマーを製造することが好ましい。

本発明では、PET プレポリマーを、溶融状態にて原料供給口より重合器に連続的に供給し、多孔板の孔から支持体に沿わせて落下させながら重合させ、落下してきたポリマーを重合器より連続的に全て抜き出す方法、落下させた重合体の一部を循環させて再び支持体に沿わせて落下させながら重合させる方法等が挙げられるが、落下してきたポリマーを全て抜き出す方法が好ましい。循環させて、再び支持体に沿わせて落下させながら重合させる場合は、支持体に沿わせて落下させた後の液溜部や循環ライン等での熱分解を抑えるために、これらの場所での滞留時間を短くし、温度を下げることが好ましい。

### 【0040】

次に本発明に用いる PET プレポリマーの製造法について述べる。

本発明の PET プレポリマーを工業的に製造する好ましい方法としては原料の違いより大きく分けて、テレフタル酸の低級アルコールジエステルと EG とをエステル交換反応させて PET の中間体である BHET を得た後、該 BHET を重縮合反応させて PET プレポリマーを製造する方法（以下「エステル交換法」と略す）と、テレフタル酸と EG とをエステル化反応させて BHET を得た後、第一の方法と同様に、該 BHET を重縮合反応させて PET プレポリマーを製造する方法（以下「直接エステル化法」と略す）がある。

また、製造方式の違いより、大きく分けて、原料等を反応装置に全て投入し、これらを同時に反応させて PET プレポリマーを得るバッチ重合法（回分法とも呼ぶ）と、原料を反応装置に連続して投入し、連続して PET プレポリマーを得る連続重合法がある。本発明においては連続重合法によって PET プレポリマーを得て、該プレポリマーを本発明の方法にて連続して重合することが最も好ましい。

### 【0041】

ここで BHET とは、未反応のテレフタル酸、テレフタル酸の低級アルコールエステル、EG 及び PET オリゴマーが含まれていてもよいが、全反応物の 70 重量 % 以上が BHET あるいは低分子量の PET オリゴマーであることが好ましい。

以下に BHET を得る方法の一例について詳述するが、まず、エステル交換法について述べる。

エステル交換法ではテレフタル酸の低級アルコールジエステルの一種である DMT と EG とをエステル交換触媒の存在下  $160 \sim 240^\circ\text{C}$  の温度でエステル交換させて BHET を得ることができる。エステル交換法では原料である DMT の揮発性が高いため、反応器を 2 基以上に分け、反応率に応じて温度を変えることが好ましい。

### 【0042】

テレフタル酸の低級アルコールジエステルと EG の仕込み時のモル比は反応時間を短くし、得られるポリマーの品質を良好にするためには  $1:1.2 \sim 1:4$  が好ましく、 $1:$

## 1. 4～1：2. 5がより好ましい。

エステル交換法ではエステル交換触媒を用いる必要があり、好ましい例としては例えばチタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、2-エチルヘキサン酸錫などの錫化合物、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等が挙げられ。なかでも酢酸マンガン、酢酸カルシウムが良好な品質のポリマーが得られるので好ましい。エステル交換触媒量はテレフタル酸ジエステルに対して0.01～0.5重量%が好ましく、0.02～0.3重量%がより好ましく、0.03～0.1重量%が更に好ましい。

## 【0043】

次に、直接エステル化法にてB H E Tを得る方法について述べる。直接エステル化法ではテレフタル酸とEGを150～240℃の温度でエステル化反応させてB H E Tを得ることができる。

テレフタル酸とEGの仕込み時のモル比は1：1.01～1：3が好ましく、1：1.03～1：2がより好ましい。モル比をこの範囲とすることで反応時間を短くすることができる。

直接エステル化法ではテレフタル酸から遊離するプロトンが触媒として働くためにエステル化触媒は必ずしも必要ないが、反応速度を高めるためにエステル化触媒を用いる場合もあり、触媒としては、例えばチタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイドや2-エチルヘキサン酸錫などの錫化合物等が挙げられる。添加量は用いるテレフタル酸に対して0.02～1重量%が好ましく、0.05～0.5重量%がより好ましく、0.08～0.2重量%が更に好ましい。

## 【0044】

エステル化反応を円滑に進めるためには反応を開始する際にB H E Tを添加して反応させることが好ましい。バッチ法では原料であるテレフタル酸及びEGと、テレフタル酸に対して5～80重量%のB H E Tとを同時に仕込み反応を開始させる。連続重合法の開始時は直接エステル化反応を行う反応器に所定レベルに対して5～80重量%のB H E Tをあらかじめ仕込んで溶融させた後、この中に一定量のテレフタル酸とEGの混合物を投入しつつ一定量の反応生成物（B H E T）を払い出すことで反応を開始し、引き続き原料の供給と生成物の払い出しを続けて定常状態に移行することができる。

上記した方法で得られたB H E Tは続いて重縮合して本発明に用いるプレポリマーを製造する。

## 【0045】

プレポリマーの重縮合は、B H E Tを減圧下あるいは不活性気体雰囲気下にて所定温度で反応させ、副生するEGを除去しながら行う。

このような重縮合を行う温度は260～320℃とすることが好ましい。260℃以上にすることで反応物が固化したり反応時間が長くなったりすることを防ぎ、320℃以下にすることで熱分解を抑えて優れた色調のポリマーを得られるようできる。温度は265～310℃がより好ましく、270～300℃が更に好ましい。

重縮合反応を減圧下で行う場合は、B H E Tや重縮合反応物の昇華状態や反応速度により適宜減圧度を調節する。不活性気体雰囲気下で行う場合は、副生するEGが効率的に除去できるように不活性気体を隨時十分置換させることが重要である。

## 【0046】

B H E Tを重縮合するには重縮合触媒を用いることが望ましい。重縮合触媒を用いることで重縮合時間を飛躍的に短くできる。重縮合触媒の好ましい例としては酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、三酸化二アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、二酸化チタンや二酸化チタンと二酸化珪素の複塩等が挙げられる。これらのうち、反応速度が速く色調を良好にできる点で酸化ゲルマニウム、三酸化二アンチモンが特に好ましい。これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。重縮合触媒量は用いるプレポリマーの重量に対して0.001～1重量%とな

るよう添加することが好ましく、0.005～0.5重量%添加することがより好ましく、0.01～0.2重量%添加することが特に好ましい。B H E Tを得る過程で重縮合触媒としても作用する化合物を用いた場合は、該化合物の量を含めて上記した量となるようすれば良い。

#### 【0047】

このような重縮合を行う装置としては、縦型攪拌重合器、1軸又は2軸の攪拌翼を有した横型攪拌反応器、棚段を有する自然流下式の薄膜重合器、傾斜した平面を自然流下する薄膜重合器等が挙げられる。もちろんこれらを併用する場合もある。

重縮合反応装置は、バッチ重合法ではB H E Tの重縮合を開始するときからプレポリマーを得るまで同一の装置を用いることができるが、もちろん2つ以上の反応器に分けても良い。一方、連続重合法では反応を効率的に進めるために2つ以上の反応器に分け、温度、減圧度等を変えることが好ましい。

本発明では、必要に応じて各種の添加剤、例えば艶消し剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、整色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、増白剤などを共重合または混合する場合もある。これらの添加剤は重合の任意の段階で入れることができる。

特に、本発明では、安定剤を重合の任意の段階で、好ましくはB H E Tを重縮合する前に入れることが着色の抑制や、アセトアルデヒド等の不純物の生成を制御できるので好ましい。

#### 【0048】

この場合の安定剤としては、5価または/および3価のリン化合物やヒンダードフェノール系化合物が好ましい。5価または/および3価のリン化合物の添加量は、P E T中に含まれるリン元素の重量割合として2～500 p p mであることが好ましく、10～200 p p mがより好ましい。具体的な化合物としてはトリメチルホスファイト、リン酸、亜リン酸が好ましい。ヒンダードフェノール系化合物とは、フェノール系水酸基の隣接位置に立体障害を有する置換基を持つフェノール系誘導体であり、分子内に1個以上のエステル結合を有する化合物である。ヒンダードフェノール系化合物の添加量としては、得られるP E Tに対する重量割合として0.001～1重量%であることが好ましく、0.01～0.2重量%がより好ましい。具体的な化合物としては、ペンタエリスリトールーテラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド)が挙げられる。

#### 【0049】

もちろんこれらの安定剤を併用することも好ましい方法の一つである。

重合したP E Tは、溶融状態のままで成形に用いることもできるし、一旦、ペレットとした後、再溶融して成形に用いることもできる。

ペレットにする場合は、ロスが少なく、且つ、押出成型機にて均一に押し出せることが望まれる。このようなペレットを得るためにには、溶融P E Tをストランド状、あるいはシート状に押出し、水等の冷媒中に速やかに入れて冷却した後、カットすることが好ましい。冷媒の温度は60℃以下が好ましく、50℃以下がより好ましく、40℃以下が更に好ましい。冷媒としては経済性、取扱性を考えると水が好ましく、このため冷媒温度は0℃以上が好ましい。ペレット状とするためのカットは、ポリマーを押出してから120秒以内に100℃以下に冷却した後行うことが好ましい。

#### 【0050】

次に本発明で用いる好ましい重合器の一例を、図に基づき説明する。

図1は本発明の方法を達成する重合器の具体例である。P E Tプレポリマーは、移送ポンプ1を介して原料供給口2より重合器に供給され、多孔板3を通じて重合器内部に導入され支持体5に沿って落下する。重合器内部は所定の減圧度にコントロールされており、プレポリマーから留出したE Gなどや、必要に応じてガス供給口6より導入した窒素等の

不活性ガスなどはベント口7より排出される。重合ポリマーは、排出ポンプ8により排出口9から排出される。重合器本体10などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

#### 【0051】

また、図2は不活性ガス雰囲気下でプレポリマーを支持体に沿わせて落下させながら、あらかじめ不活性ガスを吸収及び／又は含有させ、該吸収及び／又は含有させたガスを減圧下にてプレポリマーより放出させる方法を用いた重合装置の具体例である。図2では、P E Tプレポリマーは、まず移送ポンプN2を介して原料供給口N3より多孔板N4を通して、不活性ガス導入口N6より窒素等の不活性ガスを導入してある不活性ガス供給装置内部に連続的に導入され、支持体N5に沿って落下する。次いで移送ポンプN7を介して原料供給口3より重合器に供給され、多孔板4を通り重合器内部に連続的に導入され支持体5に沿って落下する。

#### 【0052】

重合器内部は所定の減圧度にコントロールされている。不活性ガス供給装置でプレポリマーに吸収又は／及び含有された不活性ガスは重合器内部で放出される。プレポリマーから留出したE Gなどや、導入された不活性ガスは減圧排気口6より排出される。重合ポリマーは、排出ポンプ9により排出口10から連続的に排出される。不活性ガス吸収装置N1や重合器1などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

いずれの方法においても、支持体に沿って落下したポリマーは、重合器下部に落下した後、排出ポンプによって排出口より抜き出されるが、この際、重合器下部に溜まる量をできるだけ少なく、且つ、できるだけ一定とすることが好ましい。このようにすることで、熱分解による着色や重合度低下を抑え、且つ、ポリマーの品位バラツキを抑えることが容易となる。溜まる量を制御する方法としては、のぞき窓8より溜まっている量を監視したり、静電容量式等のレベル計を用いて溜まっている量を監視したりして、移送ポンプN7と排出ポンプ9の送液量を調整することにより行うことができる。

#### 【0053】

本発明に用いる重合器は、重合器ボトムに攪拌器などを備えることも可能であるが特に必要ではない。従って、重合器本体での回転駆動部をなくす事が可能であり、高真空中でも良好にシールされた条件で重合できる。排出ポンプの回転駆動部は排出するポリマーによって覆われているため、重合器本体に回転駆動部がある場合に比べシール性ははるかに良好である。

本発明の方法は、重合器1基で行う事も可能であるが、2基以上で行ってもかまわない。また、1基の重合基を堅型または横型に仕切って、多段の重合器とする事も可能である。

#### 【0054】

本発明において、P E Tプレポリマーから目的とする高重合度のP E Tまで分子量を高めていく工程を、全て多孔板の孔から支持体に沿わせて落下させながら重合させる方法で行う事も可能であるが、他の重合方法、例えば攪拌槽型重合器、横型攪拌重合器等と組み合わせて行う事が好ましい。

横型攪拌重合器としては、スクリュータイプ、独立翼タイプ、一軸タイプ、二軸タイプ等、例えば「反応工学研究会研究レポート：リアクティブプロセッシングPart2」（高分子学会；1992）第4章記載の重合器などが挙げられる。

また、攪拌槽型重合器としては、例えば化学装置便覧（化学工学協会編；1989年）11章等に記載された攪拌槽のいずれも使用する事ができる。槽の形状に特に制限はなく、通常、縦型や横型の円筒型が用いられる。また、攪拌翼の形状にも特に制限はなく、パドル型、アンカー型、タービン型、スクリュー型、リボン型、ダブル翼型等が用いられる。

#### 【0055】

原料よりプレポリマーを製造するまでの工程は、バッチ式で行うこととも、連続式に行うこともできる。バッチ式に行う場合は、原料や反応物を全量反応器に供給して所定時間反

応させた後、反応物の全量を次の反応器に全量移送することができる。一方、連続式に行う場合は、各反応器へ原料や反応物の連続的に供給し、反応物を連続的に排出することで行うことができる。均一な品位のP E Tを大量に製造する場合は連続式に行なうことが好ましい。

本発明に用いる重合器の材質には特に制限はなく、通常ステンレススチールやニッケル、グラスライニング等から選ばれる。

#### 【0056】

次に、原料よりP E Tを製造する際の、重合器の好ましい組み合わせの態様を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

図3には原料としてテレフタル酸とE Gを用いた、多孔板の孔から支持体に沿わせて落下させながら重合させる方法と縦型攪拌槽型重合器の組み合わせの1例を示す。図3では、原料であるE Gとテレフタル酸及び触媒がエステル化反応器11に供給され、攪拌翼12で攪拌しながら所定時間反応してB H E Tを得る。反応器内部は窒素などの不活性ガス雰囲気あるいは、留出する水やE G雰囲気となっており、通常常圧付近でコントロールされる。留出する水、E Gなどや過剰の窒素などはベント口13から排出される。エステル化反応器11にて得られたB H E Tは、移送ポンプ14で移送されて第一攪拌槽型重合器15に導入され、攪拌翼16で攪拌しながら所定時間反応して低重合度のプレポリマーを得る。重合器内部は減圧あるいは窒素などの不活性ガスを流通させた状態にある。留出する水、E Gなどや過剰の窒素などはベント口17から排出される。

#### 【0057】

第一攪拌槽型重合器15にて得られた低重合度のプレポリマーは、移送ポンプ18で第二攪拌槽型重合器19に移送され、攪拌翼20で攪拌しながら所定時間反応してプレポリマーを得る。重合器内部は減圧あるいは窒素などの不活性ガスを流通させた状態にある。留出する水、E Gや過剰の窒素などはベント口21から排出される。第二攪拌槽型重合器19にて得られたプレポリマーは、移送ポンプ1を介して原料供給口2より重合器に連続的に供給され、多孔板3を通じて重合器内部に導入され支持体5に沿って落下する。重合器内部は所定の減圧度にコントロールされており、プレポリマーから留出したE Gなどや、必要に応じてガス供給口6より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口7より排出される。重合ポリマーは、排出ポンプ8により排出口9から連続的に排出される。

エステル化反応器11、第一攪拌槽型重合器15、第二攪拌槽型重合器19、重合器10や配管、移送ポンプなどはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

#### 【0058】

図4には原料としてDM TとE Gを用いて、多孔板の孔から支持体に沿わせて落下させながら重合させる方法と縦型攪拌槽型重合器及び横型攪拌重合器の組み合わせの1例を示す。図4では、原料であるE GとDM T及びエステル交換触媒が第一エステル交換反応器25に導入され、次いで第二エステル交換反応器29に導入され、それぞれ、攪拌翼26、30で攪拌しながら所定時間反応して反応率を高めて行きB H E Tを得る。反応器内部は窒素などの不活性ガス雰囲気あるいは、留出するメタノールやE G雰囲気となっており、通常常圧付近でコントロールされる。ベント口の先には精留塔を設置し、留出するメタノールや過剰の窒素などはベント口27、31から排出され、E Gは反応器に戻される。得られたB H E Tは移送ポンプ32で移送されて第一攪拌槽型重合器15に導入され、攪拌翼16で攪拌しながら所定時間反応して低重合度のプレポリマーを得る。重合器内部は減圧あるいは窒素などの不活性ガスを流通させた状態にある。留出する水、E Gなどや過剰の窒素などはベント口17から排出される。

#### 【0059】

第一攪拌槽型重合器15にて得られた低重合度のプレポリマーは、移送ポンプ18で移送されて横型攪拌重合器22に供給され、攪拌翼23で攪拌しながら所定時間反応してプレポリマーを得る。重合器内部は減圧あるいは窒素などの不活性ガスを流通させた状態にある。留出する水、E Gや過剰の窒素などはベント口24から排出される。横型攪拌重合

器22にて得られたプレポリマーは、移送ポンプ1を介して原料供給口2より重合器に連続的に供給され、多孔板3を通って重合器内部に導入され支持体5に沿って落下する。重合器内部は所定の減圧度にコントロールされており、プレポリマーから留出したEGなどや、必要に応じてガス供給口6より導入される窒素等の不活性ガスなどはペント口7より排出される。重合ポリマーは、排出ポンプ8により排出口9から連続的に排出される。

重合器10、第一エステル交換反応器25、第二エステル交換反応器29、第一攪拌槽型重合器15、横型攪拌重合器22や配管、移送ポンプなどはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

#### 【実施例】

##### 【0060】

本発明を実施例に基づいて説明する。

なお、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した

###### (1) 極限粘度 $[\eta]$

極限粘度  $[\eta]$  は、オストワルド粘度計を用い、35°C、o-クロロフェノール中での比粘度  $\eta_{sp}$  と濃度C (g/100ミリリットル) の比  $\eta_{sp}/C$  を濃度ゼロに外挿し、以下の式に従って求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

##### 【0061】

###### (2) 結晶融点

結晶融点はPerkin Elmer社製Pyris 1 DSC (入力補償型示差熱量計) を用いて、下記の条件にて測定し、結晶の融解に由来する吸熱ピークのピーク値を結晶融点とした。ピーク値は、付属の解析ソフトを用いて決定した。

測定温度 : 0 ~ 280°C

昇温速度 : 10°C/分

###### (3) カルボキシル末端基濃度

試料1gをベンジルアルコール25mlに溶解し、その後、クロロホルム25mlを加えた後、1/50Nの水酸化カリウムベンジルアルコール溶液で滴定を行い、滴定値VA (ml) とPETが無い場合のプランク値V0より、以下の式に従って求めた。

カルボキシル末端基濃度 (meq/kg) = (VA - V0) × 20

###### (4) 色調 (L値、b\*値)

ペレットを150°Cにて60分間熱処理して結晶化させた後、スガ試験機(株)のカラーコンピューターを用いて測定した。

##### 【0062】

###### (5) アセトアルデヒド含有率

試料1gを細かくカットし、ヘキサフルオロイソプロパノール10mlに入れ、超音波を掛けて溶解した。該溶液に水10mlを加えてポリマー成分を再沈し、上澄み液中のアセトアルデヒドをガスクロマトグラフ/質量分析器にて下記条件で分析した。

カラム : VOCOL (60m × 0.25mmφ × 膜厚1.5μm)

温度条件 : 35 ~ 100°C (5°C/分で昇温)、その後100 ~ 220°C (20°C/分で昇温)

注入口温度 : 220°C

注入方 : スプリット法 (スプリット比=1:30)、1μリットル注入

測定法 : SIM法

モニターイオン : m/z = 29, 43, 44

##### 【0063】

###### 【実施例1】

図1に示す装置を用いて、極限粘度  $[\eta]$  が0.45dl/g、カルボキシル末端基濃度が30meq/kg、結晶融点が260°CのPETプレポリマーを移送ポンプ1により原料供給口2より重合器10に供給し、280°Cの溶融状態にて多孔板3の孔より各孔当

たり10g/分の量にて吐出させた後、吐出温度と同じ雰囲気温度にて支持体に沿わせながら65Paの減圧度にて重合させ、排出ポンプ8によって排出口9より抜き出してPETを得た。多孔板は厚み50mmであり、直径1mmの孔が25mm間隔で直線状に4個配列されたものを用いた。支持体は直径2mm、長さ8mのワイヤーを各孔の直近に1本ずつ取り付けて垂直に垂らし、該ワイヤーと直行するように直径2mm、長さ100mmのワイヤーを15mm間隔で取り付けた格子状のものを用いた。支持体の材質はステンレススチールを用いた。重合器底部にポリマーがほとんど溜まらないようにのぞき窓から監視しながら排出ポンプを運転した。プレポリマーには0.04重量%の三酸化二アンチモンと、リン元素の重量割合として100ppmのトリメチルフォスフェートを添加して製造したものを用いた。重合結果を表1に示す。この時の滞留時間は60分であった。なお、滞留時間は重合器内部にあるポリマー量を供給量によって除した値を用いている。重合の際に多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面や壁面等の汚染は極めて少なく、得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

#### 【0064】

##### [実施例2および3]

表1に示した条件以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合結果を表1に示す。いずれの場合も重合の際に多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

#### 【0065】

##### [比較例1～4]

表1に示した条件以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合結果を表1に示す。比較例1の場合は、吐出温度が高すぎたために激しい発泡による口金面及び壁面の汚染が見られ、得られたポリマーも黄色く着色し、且つ、色調にムラのあるものであった。

比較例2の場合は、吐出温度を低く設定しすぎたために、プレポリマーが固まってしまい、多孔板の孔より吐出することができなかった。

比較例3の場合は、プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が0.18d1/gと低すぎたために多孔板より吐出したポリマーが激しく発泡し、口金面や重合器壁面が激しく汚染された。得られたポリマーには黒色の異物（熱劣化物）が数多く混入していた。また、重合度も低かった。

比較例4の場合は、重合器内を常圧としたため重合度の増加は上がるどころか、熱分解により低下してしまった。

#### 【0066】

##### [実施例4～6]

4個の孔が格子状に配列された多孔板より各孔当たり23g/分のプレポリマーを吐出し、後述する形状の支持体を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。支持体は、実施例4では直径3mmのワイヤーが縦方向に30mm、横方向に50mmの間隔で組み合わされた立体格子状のものを、実施例5では線径3mm、長さ50mm、曲率20mmの楕円物が連なったチェーン状のものを、実施例6では直径5mmの丸断面をしたワイヤー状のものを用いた。重合結果を表1に示す。いずれの場合も多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。これらのうち、立体格子状やチェーン状のように、ポリマーの落下を邪魔する構造体のある支持体の方が、同じ条件では高い重合度のポリマーを得ることができた。

#### 【0067】

##### [実施例7]

図3の装置を用いて、原料としてテレフタル酸とEGを用いて、連続重合法により平均して1時間当たり2.4kgのPETを重合した。エステル化反応器及び第一、第二攪拌

槽型重合器にはパドル状攪拌翼を有した縦型攪拌重合反応器を用い、最終重合器には実施例1と同じものを用いた。

重合は、1:1.2のモル比のテレフタル酸とEGのスラリー状の混合物をエステル化反応器に連続投入し、表1及び表2の条件にて行いPETを得た。この際、第一攪拌型重合器に得られるポリマーに対して0.04重量%三酸化二アンチモンとリン元素として20ppmのトリメチルfosフェートと0.05重量%のペンタエリスリトールーテトラキス[3-(3,5-ジテルブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]とを連続添加した。なお、三酸化二アンチモン、トリメチルfosフェート及びペンタエリスリトールーテトラキス[3-(3,5-ジテルブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]はそれぞれ濃度が2重量%のEG溶液として添加した。重合結果を表1に示す。最終重合器に供給したプレポリマーは本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

#### 【0068】

##### [実施例8]

図4の装置を用いて、原料としてDMTとEGを用いて、連続重合法により平均して1時間当たり2.4kgのPETを重合した。第一、第二エステル交換化反応器にはターピン状攪拌翼を有した縦型重合反応器を用い、第一攪拌槽型重合器にはパドル状攪拌翼を有した縦型攪拌重合反応器を用い、次に一軸のディスク状攪拌翼を有した横型攪拌重合器を用い、最終重合器には実施例1と同じものを用いた。

重合は、1:2のモル比のDMTと、DMTに対して0.05重量%となるように酢酸マンガンを添加したEG溶液をエステル化反応器に連続投入し、表1及び表3の条件にて重合を行いポリマーを得た。この際、第二エステル交換反応器と第一攪拌型重合器の間の配管から得られるポリマーに対してリン元素の重量割合として100ppmのトリメチルfosフェートと、0.04重量%の三酸化二アンチモンを連続添加した。なお、三酸化二アンチモンとトリメチルfosフェートはそれぞれ濃度が2重量%のEG溶液として添加した。重合結果を表1に示す。最終重合器に供給したプレポリマーは本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

#### 【0069】

##### [実施例9]

重合器10のガス供給口6より、表1に示した量の窒素を導入した以外は、実施例8と同様にして表1及び表3の条件にて重合を行いポリマーを得た。重合結果を表1に示す。最終重合器に供給したプレポリマーは本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

#### 【0070】

##### [比較例5]

重合ポリマー量を1時間当たり1.2kgに下げ、重合器10を用いない以外は、実施例8と同様にして図4に示した装置を用いて、表1及び表4の条件にて重合を行いポリマーを得た。重合結果を表1に示す。得られたポリマーは重合度をあまり高くできず、黄色みを帯び、アセトアルデヒド含有量の多いものであった。

#### 【0071】

##### [実施例10]

不活性ガス吸収装置を用いて重合器内に不活性ガスを導入する図2に示す重合装置を用いたこと、及び表1に示した条件以外は、実施例1と同様にして重合を行った。不活性ガス吸収装置の多孔板には直径1mmの孔が格子状に9個配列され、支持体は直径5mm、

長さ3mの円形断面をしたステンレススチール製のワイヤー状のものを用いた。支持体は多孔板の孔一つに対して一つ取り付けた。吸収装置内部には0.11MPaとなるように窒素ガスを供給し、支持体に沿って落下するプレポリマーに窒素を吸収及び含有させた。吸収装置底部にはポリマーがほとんど溜まらないようにのぞき窓から監視しながら移送ポンプを運転した。この時吸収装置より移送されるポリマー中には微小の泡が存在した。また、吸収装置への窒素ガスの供給を停止してガスの圧力変化を調べたところ、ポリマー1g当たり0.5mgのガスに相当する圧力変化が見られた。この量がプレポリマーに吸収及び含有された窒素ガスの量と考えられ、全量が重合器内に導入されるものとして重合器内への窒素導入量を求めた。重合結果を表1に示す。この時、下部のぞき窓から観察したところ落下ポリマーは泡を多量含んだ発泡状態であった。最終重合器に供給したプレポリマーは本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

#### 【0072】

##### 【実施例11】

図4の装置の第二エステル交換反応器に、得られるポリマーに対して10重量%となるように平均分子量2000のポリエチレングリコールを添加した以外は、実施例8と同様にして重合を行った。重合結果を表1に示す。最終重合器に供給したプレポリマーは本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質共重合PETであった。

#### 【0073】

【表1】

プレポリマー特性				重合器		条件		状態		ポリマー特性			
	極限粘度 dl/g	COOH meq/kg	結晶融点 ℃	支持体	温度 ℃	圧力 Pa	塗素 mg/g	発泡	汚れ	極限粘度 dl/g	色調 L* b*	AA含有率 mg/kg	ムラ
実施例1	0.45	30	260	格子	285	65	0	○	○	0.85	5	80	25 ○
実施例2	0.60	40	259	格子	285	65	0	○	○	0.95	8	83	30 ○
実施例3	0.45	30	261	格子	275	65	0	○	○	0.80	3	81	20 ○
実施例4	0.45	30	260	立体格子	285	65	0	○	○	0.88	6	82	25 ○
実施例5	0.45	30	260	チーン	285	65	0	○	○	0.89	4	78	25 ○
実施例6	0.45	30	260	ワイヤー	285	65	0	○	○	0.75	2	75	25 ○
実施例7	0.40	50	257	格子	285	65	0	○	○	0.80	8	80	35 ○
実施例8	0.60	40	260	格子	285	65	0	○	○	0.98	5	78	30 ○
実施例9	0.60	40	260	格子	285	100	5	○	○	1.08	7	85	25 ○
実施例10	0.45	30	260	格子	285	65	0.5	○	○	0.88	5	82	25 ○
実施例11	0.45	30	256	格子	285	65	0	○	○	0.83	8	85	30 ○
比較例1	0.45	30	260	格子	340	65	0	×	×	0.50	20	88	70 ×
比較例2	0.45	30	260	格子	255	65	0	—	—	—	—	—	—
比較例3	0.18	5	260	格子	285	65	0	×	×	0.23	2	85	25 ×
比較例4	0.45	30	260	格子	285	常圧	—	なし	○	0.41	14	85	80 ○
比較例5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.70	15	80	75 ○

COOH : カルボキシル末端基濃度 (meq/kgポリマー)

塗素 : プレポリマーに吸収及び/又は含有させた窒素の重量 (mg/gポリマー)

発泡

: ○:激しい発泡がみられなかった、×:激しい発泡が見られた

汚れ

: ○:口金面や壁面に汚れていたなかった、×:口金面や壁面が汚れていた

AA含有率 : アセトアルデヒド含有量 (mg/kgポリマー)

ムラ

: ○:ポリマーに色調ムラが見られなかった、×:ポリマーに色調ムラが見られた

【0074】

【表2】

	温度	滞留時間	真空度	極限粘度
	°C	分	Pa	dl/g
エステル化反応器	260	180	常圧	—
第一攪拌槽型重合器	280	60	20000	0.15
第二攪拌槽型重合器	285	60	300	表1参照

極限粘度：各反応槽より排出される反応物の極限粘度

【0075】

【表3】

	温度	滞留時間	真空度	極限粘度
	°C	分	Pa	dl/g
第一エステル交換反応器	190	120	常圧	—
第二エステル交換反応器	230	120	常圧	—
第一重縮合反応槽	280	60	10000	0.15
横型攪拌重合器	285	60	100	表1参照

極限粘度：各反応槽より排出される反応物の極限粘度

【0076】

【表4】

	温度	滞留時間	真空度	極限粘度
	°C	分	Pa	dl/g
第一エステル交換反応器	190	120	常圧	—
第二エステル交換反応器	230	120	常圧	—
第一重縮合反応槽	280	120	10000	0.25
横型攪拌重合器	285	120	50	表1参照

極限粘度：各反応槽より排出される反応物の極限粘度

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明は、ポリエチレンテレフタレートの製造方法に関するものであり、更に詳しくは、生産性良く工業的に安定して、飲料水等の容器に適した高い重合度、優れた品位のP E Tの製造方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】本発明で用いる重合器の一例を示す模式図である。

【図2】本発明で使用した不活性ガス吸収装置および重合器の模式図である。

【図3】本発明の方法を達成する装置の一例を示す模式図である。

【図4】本発明の方法を達成する装置の一例を示す模式図である。

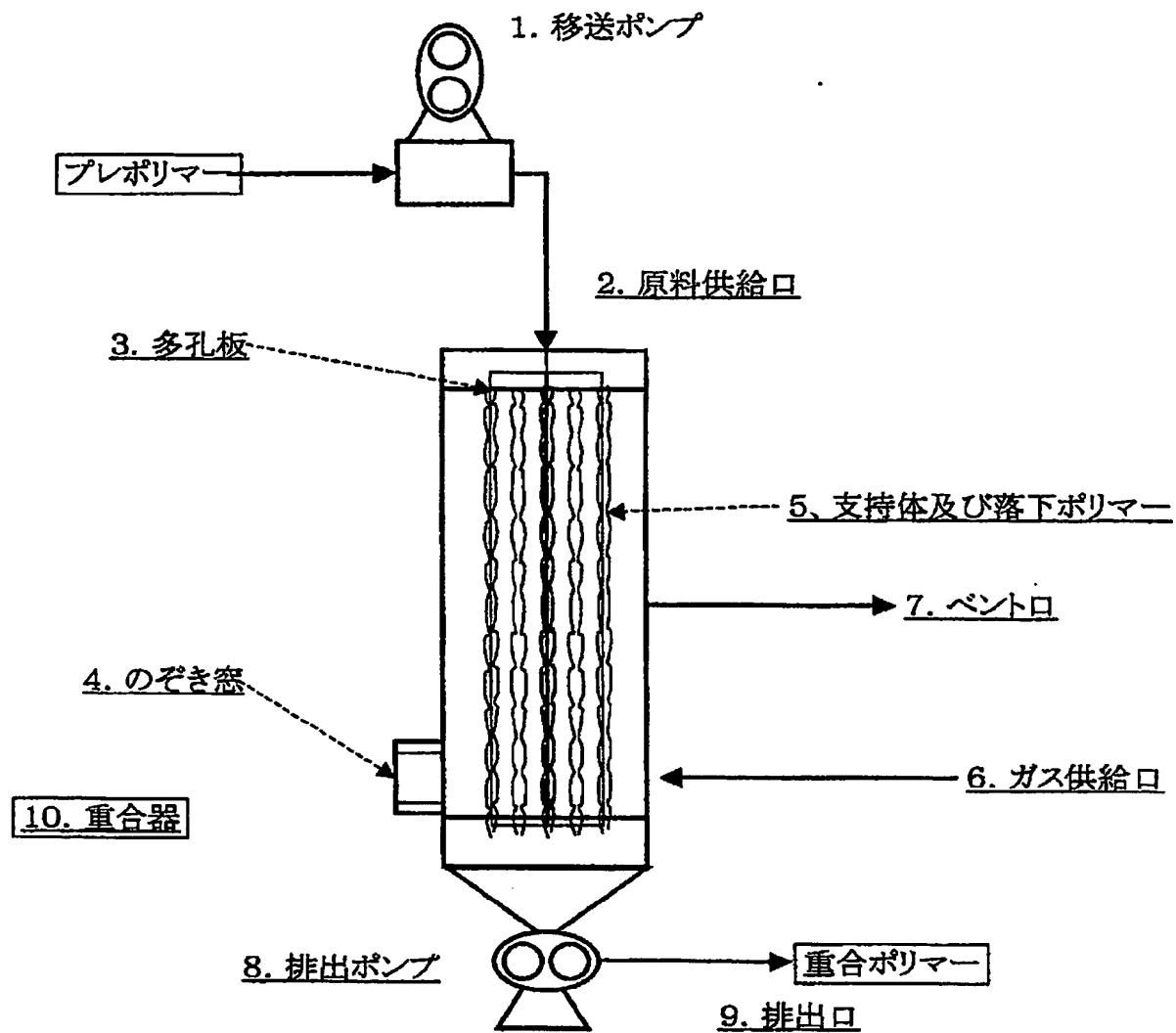
【符号の説明】

【0079】

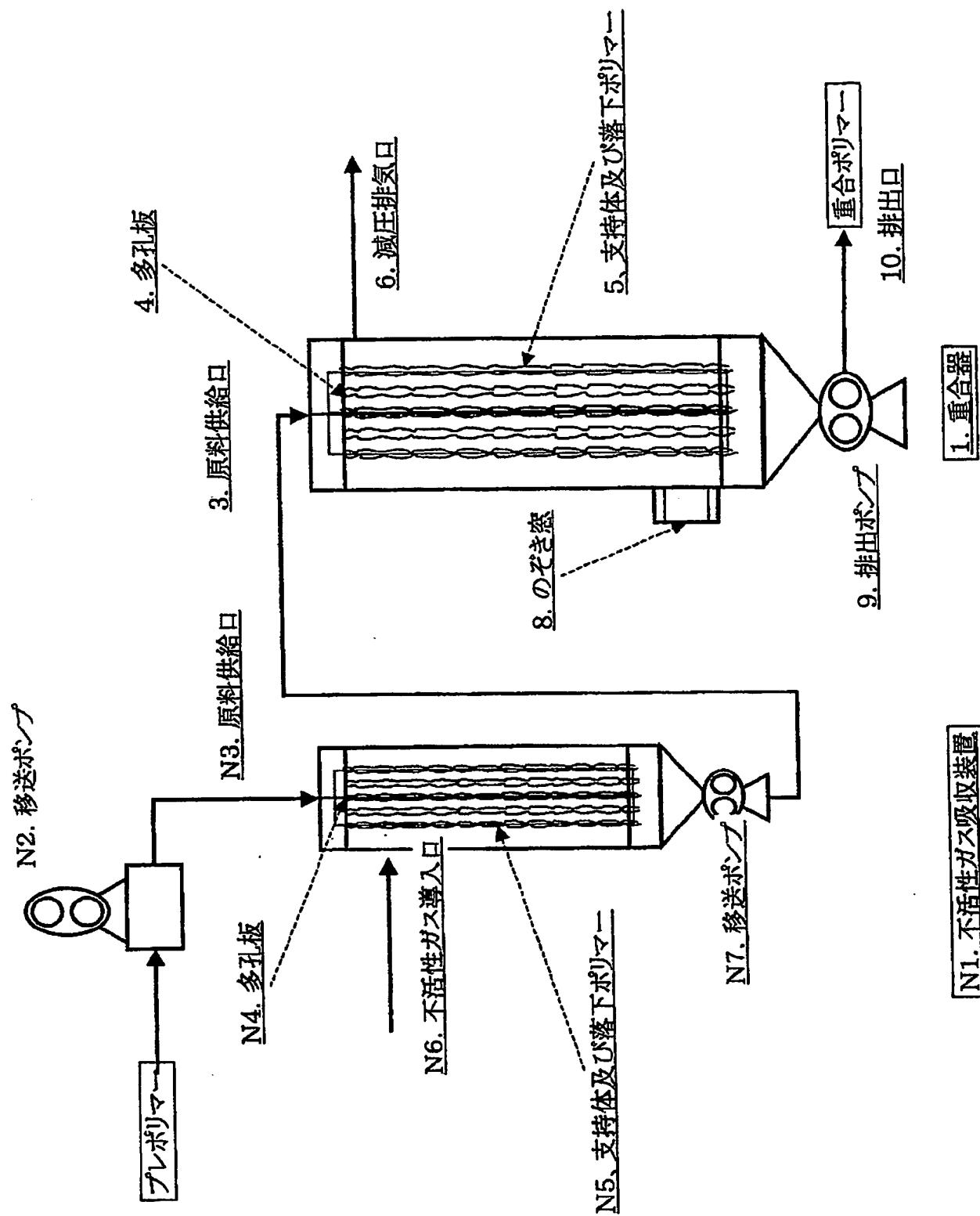
1. 移送ポンプ
2. 原料供給口

- 3. 多孔板
- 4. のぞき窓
- 5. 支持体及び落下ポリマー
- 6. ガス供給口
- 7. ベント口
- 8. 排出ポンプ
- 9. 排出口
- 10. 重合器
- N 1. 不活性ガス吸収装置
- N 2. 移送ポンプ
- N 3. 原料供給口
- N 4. 多孔板
- N 5. 支持体及び落下ポリマー
- N 6. 不活性ガス導入口
- N 7. 移送ポンプ
- 11. エステル化反応器
- 12. 攪拌翼
- 13. ベント口
- 14. 移送ポンプ
- 15. 第一攪拌槽型重合器
- 16. 攪拌翼
- 17. ベント口
- 18. 移送ポンプ
- 19. 第二攪拌槽型重合器
- 20. 攪拌翼
- 21. ベント口
- 22. 横型攪拌型重合
- 23. 攪拌翼
- 24. ベント口
- 25. 第一エステル交換反応器
- 26. 攪拌翼、27. ベント口
- 28. 移送ポンプ
- 29. 第二エステル交換反応器
- 30. 攪拌翼
- 31. ベント口
- 32. 移送ポンプ

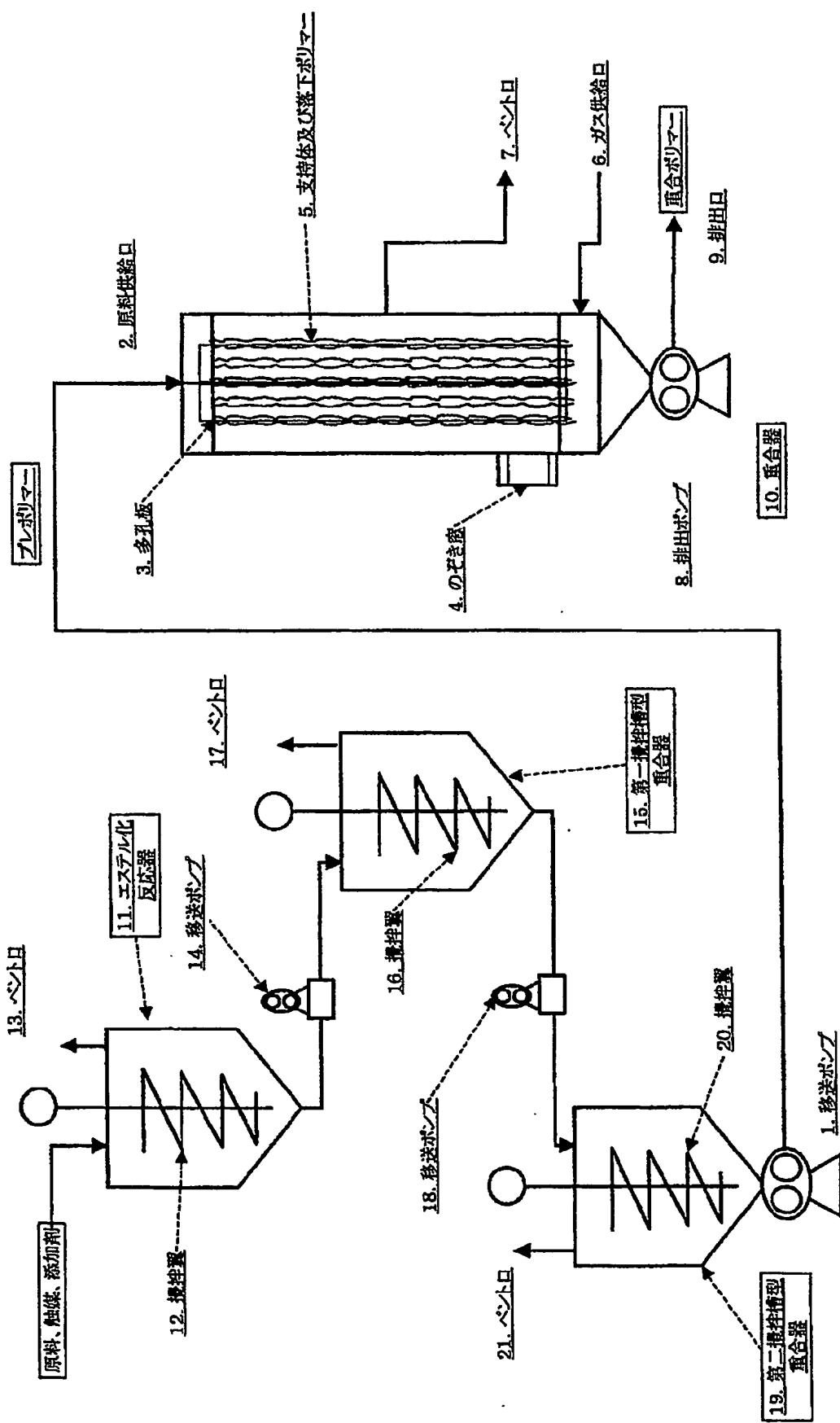
【書類名】図面  
【図1】



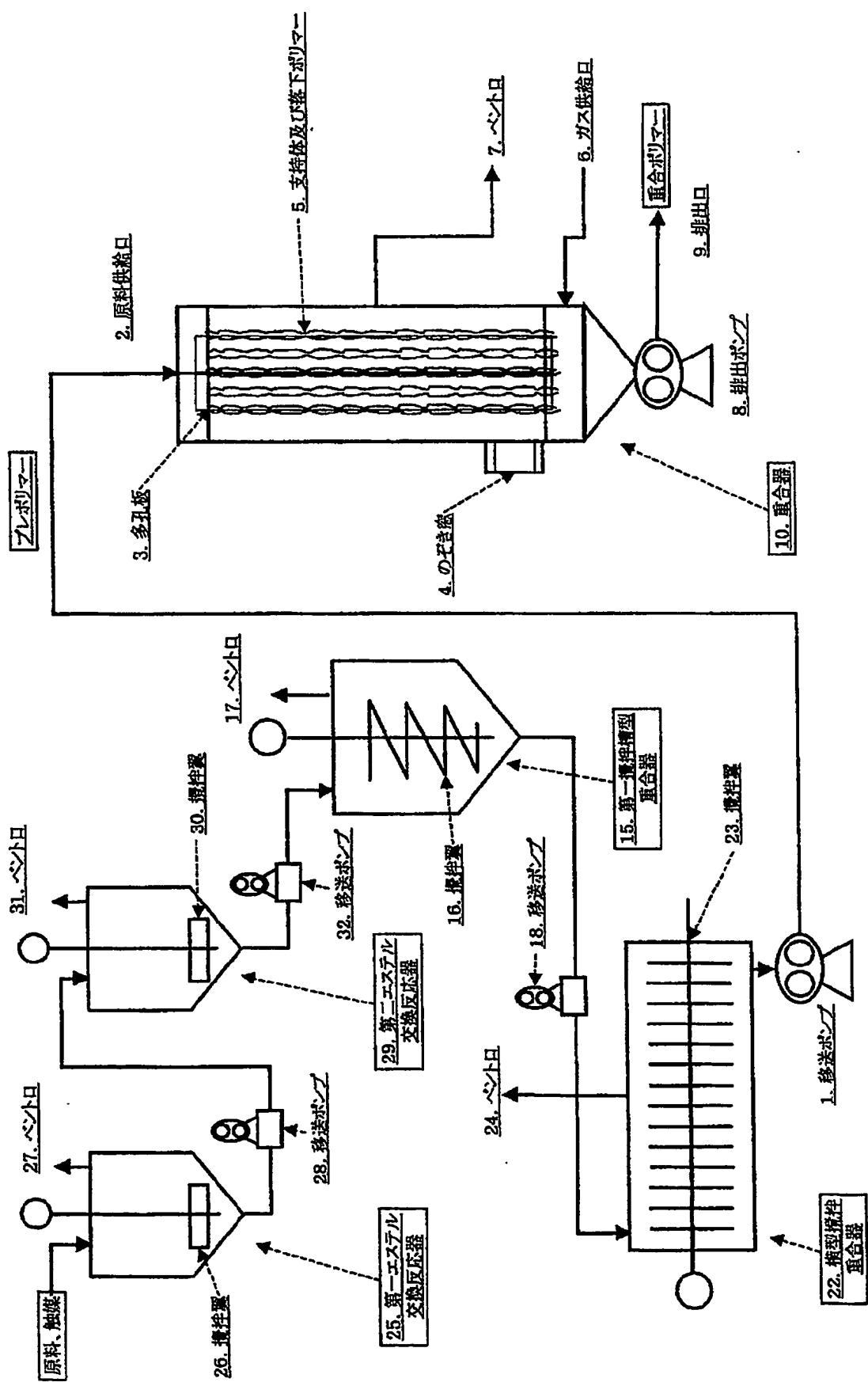
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】飲料等の容器を製造するのに適した、高品質、高重合度P E Tを工業的に安定して、生産性良く低コストで製造する方法を提供する。

【解決手段】特定の極限粘度範囲のプレポリマーを特定温度範囲にて多孔板の孔から吐出させた後、支持体に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させる。

【選択図】選択図なし。

特願 2003-352531

出願人履歴情報

識別番号 [303046314]

1. 変更年月日 2003年 8月20日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号  
氏名 旭化成ケミカルズ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**